



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DE DOIS
PIRIDÍNIO-*N*-FENOLATOS EM SOLVENTES PUROS**

AMANDA PAULA CARDOZO

Florianópolis
Julho/2016

Amanda Paula Cardozo

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DE DOIS
PIRIDINIO-*N*-FENOLATOS EM SOLVENTES PUROS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Vanderlei Gageiro Machado
Coorientador: Carlos Eduardo Albino de Melo

Florianópolis
Julho/2016

Amanda Paula Cardozo

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DE DOIS
PIRIDINIO-*N*-FENOLATOS EM SOLVENTES PUROS**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Orientador
Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Dr. Alisson Rodrigues Rosário

Florianópolis
Julho/2016

Agradecimentos

A Deus.

Ao professor Doutor Vanderlei Gageiro Machado, meu orientador, pela oportunidade de estar em sua equipe, pela orientação e ensinamentos.

Ao Mestre Carlos Eduardo Albino de Melo, meu co-orientador, a sua paciência e dedicação durante a construção deste trabalho.

Aos colegas do laboratório Polissol, sempre dispostos a ajudar, sanar dúvidas.

Aos professores que acompanharam a minha jornada, especialmente aqueles que foram além de sua contribuição acadêmica, exemplo de pessoas, verdadeiros mestres. Ao professor Marcos Wegher que me apresentou a química, minha eterna paixão. A professora e amiga Carla Oliveira, que fez com que eu acreditasse que era possível.

Aos funcionários da Central de Análises, das bibliotecas, secretarias e cantinas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora por todas as contribuições.

Aos amigos e colegas que conheci durante minha caminhada acadêmica, aos muitos cafés, madrugadas de estudo, festas e lições de vida.

A minha família, em especial meus avós Pedro e Marlene Cardozo, meu porto seguro. A amizade e companheirismo dos meus irmãos, Amabili, Norton e Edson. Ao meu pai, Paulo Borghezan.

Ao meu companheiro, amigo e amor, Vicente Bertazo, por estar comigo em todas as horas, sempre segurando minha mão e ajudando a seguir em frente.

A Universidade Federal de Santa Catarina, CAPES e CNPq pelo fomento.

“O Professor se liga a eternidade; ele nunca sabe onde cessa a sua influência.”
Henry Adams

Somos profissionais

não vamos agredir

agredir não é fácil, mas transfere responsabilidades

viemos aqui cumprir a nossa missão

a de artistas

não a de juízes de nosso tempo

a de investigadores

a de descobridores

ligar a natureza humana à natureza histórica

não estamos atrás de novidades

estamos atrás de descobertas

não somos profissionais do espanto

para achar a água é preciso descer terra adentro

encharcar-se no lodo

mas há os que preferem olhar os céus

e esperar pelas chuvas.

Oduvaldo Vianna Filho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular das sondas solvatocrômicas sintetizadas e estudadas.....	15
Figura 2. Tipos de transições eletrônicas, figura adaptada de (Valeur, 2012).....	17
Figura 3. Representação do solvatocromismo negativo e positivo (Marcus, 1998)....	18
Figura 4. Estruturas moleculares da merocianina de Brooker (MB) (em sua forma quinoidal e zwitteriônica) e do corante de Reichardt (CR).....	19
Figura 5: Estrutura molecular das sondas solvatocrômicas a serem sintetizadas e estudadas neste trabalho.....	22
Figura 6. Estrutura do composto 1 com os hidrogênios numerados para identificação por espectrometria de RMN de ^1H	25
Figura 7. Estrutura do composto 2 com os hidrogênios numerados para identificação por espectrometria de RMN de ^1H	26
Figura 8. Espectro de RMN de ^1H do composto 1 em DMSO- d_6 (400 MHz).....	31
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do composto 2 em CDCl_3 (400 MHz).....	32
Figura 10. Corantes 1 e 2 em água, 1-butanol, DMSO e DMF.....	32
Figura 11. Espectro de UV-vis para os compostos 1 e 2 em água (—), 1-propanol (—), DMSO (—) e DMF (—).....	33
Figura 12. Valores de $E_T(30)$ em função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1 e 2	35
Figura 13. Gráficos de absorbância em função do comprimento de onda para os compostos 1 e 2	37
Figura 14. Relação entre os valores de E_T calculado e mensurado para os compostos 1 e 2 , considerando as estratégias de Catalán e KAT.....	40
Figura 15. Relação entre os valores de E_T mensuradas e calculadas para os compostos 1 e 2 considerando a estratégia de Catalán (Equação 2) usando: (A) todos os parâmetros e (B) sem o parâmetro SA.....	42

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação de formação do cloreto de <i>N</i> -(2,4-dinitrofenil)piridínio.....	28
Esquema 2. Obtenção do Perclorato de <i>N</i> -(2-hidroxifenil)piridínio.....	29
Esquema 3. Obtenção do Perclorato de <i>N</i> -(4-hidroxifenil)piridínio.....	29
Esquema 4. Obtenção do 2-piridínio- <i>N</i> -fenolato.....	29
Esquema 5. Obtenção do 4-piridínio- <i>N</i> -fenolato.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1 e 2 em 21 solventes.....	34
Tabela 2. Valores de λ_{max} para os compostos 1 e 2 em solventes mais polares e menos polares, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$	36
Tabela 3: Parâmetros dos solventes da estratégia de KAT e Catalán utilizados para a obtenção dos dados da Tabela 4 e 5.....	38
Tabela 4: Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT (Equação 4) para os compostos 1 e 2	39
Tabela 5: Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán (Equação 3) para os compostos 1 e 2	39
Tabela 6. Influência de cada parâmetro na correlação linear na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos 1 e 2	41

LISTA DE ABREVIATURAS

c	Velocidade da luz no vácuo
CR	Corante de Reichardt
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
$E_T(30)$	Energias de transição da escala de polaridade de Reichardt
$E_T(\text{corante})$	Energia de transição de um composto
h	Constante de Planck
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (do inglês: highest occupied molecular orbital)
IV	Espectrofotometria de Infravermelho
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (do inglês: lowest unoccupied molecular orbital)
MB	Merocianina de Brooker
NA	Constante de Avogadro
R	Correlação linear da reta
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SA	Parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
SB	Parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán

S.D.	Desvio padrão
SdP	Parâmetro de polaridade do solvente segundo a estratégia de Catalán
SP	Parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
THF	Tetraidrofurano
TBAOH	Hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
UV-vis	Região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
α	Parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de KAT
β	Parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de KAT
ϵ	Absortividade molar
δ	Parâmetro de correção do solvente na estratégia de KAT
λ_{max}	Comprimento de onda de absorção máxima
π^*	Parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de KAT

RESUMO

O estudo de sondas solvatocrômicas é importante devido a sua contribuição na investigação das propriedades do meio e às influências das interações do soluto com o solvente. Neste trabalho objetivou-se sintetizar dois piridínio-*N*-fenolatos e o estudo dos mesmos em solventes puros para a investigação de seu solvatocromismo. Os piridínio-*N*-fenolatos foram sintetizados em três etapas. Foram obtidos o 2-piridínio-*N*-fenolato (**1**) e o 4-piridínio-*N*-fenolato (**2**), que foram caracterizados por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Através da técnica de espectrofotometria de ultravioleta-visível determinaram-se os máximos nos comprimentos de onda (λ_{\max}) dos compostos em diferentes solventes puros. Os valores de λ_{\max} foram convertidos em energias de transição molar (E_T) que foram estudados em função da escala de polaridade de Reichardt (E_T30). Os compostos investigados exibiram solvatocromismo negativo. Estratégias multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (KAT) e de Catalán foram aplicadas a fim de elucidar as propriedades do meio mais influentes. Verificou-se que a acidez corresponde ao parâmetro de maior sensibilidade em relação ao meio.

Palavras-chave: Solvatocromismo, solvatocromismo negativo, piridínio-*N*-fenolatos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 UV-vis.....	16
2.2 Solvatocromismo.....	17
2.3 Sondas solvatocrômicas.....	19
2.4 Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán.....	20
2.5 Piridínio-N-fenolatos.....	21
3. OBJETIVOS.....	22
3.1 Objetivos gerais.....	22
3.2 Objetivos específicos.....	22
4. METODOLOGIA.....	23
4.1 Materiais e métodos.....	23
4.2 Síntese dos compostos.....	23
4.2.1 Cloreto de <i>N</i> -(2,4-dinitrofenil)piridínio.....	23
4.2.2 Perclorato de <i>N</i> -(2-hidroxifenil)piridínio.....	24
4.2.3 2-Piridínio- <i>N</i> -fenolato.....	24
4.2.4 Perclorato de <i>N</i> -(4-hidroxifenil)piridínio.....	25
4.2.5 4-Piridínio- <i>N</i> -fenolato.....	25
4.3 Estudos por meio de espectrofotometria de UV-vis.....	26
4.4 Estudos da influência da concentração.....	27
4.5 Aplicação das estratégias multiparamétricas.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Síntese e caracterização dos compostos	28
5.2 Influência dos solventes nos espectros de UV-vis.....	32
5.3 Estudos da influência da concentração.....	36
5.4 Aplicação das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán.....	37
6. CONCLUSÕES.....	43

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
---	-----------

1. INTRODUÇÃO

As sondas solvatocrômicas vêm sendo utilizadas com frequência para o estudo das interações soluto-solvente devido à influência que o meio pode exercer sobre diferentes processos químicos, considerando-se que o solvente influencia na velocidade e no equilíbrio das reações, além da intensidade, posição e forma de bandas de absorção e de emissão de compostos orgânicos.

A classificação de solventes é uma tarefa complicada, já que para isso não se pode utilizar propriedades físicas como índice de refração, constante dielétrica ou momento de dipolo. Esses parâmetros não levam em conta as interações específicas soluto-solvente como as ligações de hidrogênio, interações por transferência de carga e efeitos solvofóbicos (Reichardt, 1992).

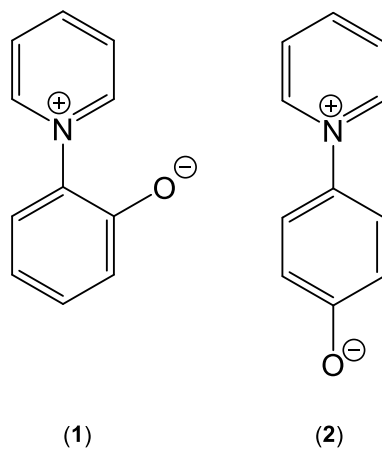
A estratégia mais comumente empregada nos estudos das propriedades dos solventes faz uso de compostos solvatocrômicos, os quais atuam como sondas e são úteis na tentativa de se compreender o efeito do solvente na interação soluto-solvente, em escala molecular, e para destrinchar parâmetros empíricos de polaridade do solvente, já que esses compostos apresentam características espectroscópicas que se modificam com a variação das propriedades do meio (Machado et al, 1996; Stock, 2014).

O uso das sondas solvatocrômicas para a criação de escalas de polaridade uniparamétricas só foi possível devido às diferenças espectroscópicas do meio em que se encontram. As escalas de maior destaque são a escala Z de Kosower e a escala $E_T(30)$ de Reichardt. O estudo delas em conjunto com equações multiparamétricas, estudadas a fim de entender melhor interações específicas e não específicas, como as de Catalán e Kamlet-Abboud-Taft (KAT) levaram a um estudo mais completo, com a análise de parâmetros como acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade.

Neste trabalho realizou-se a síntese e caracterização de dois compostos já conhecidos e estudados na literatura, compostos **1** e **2**, por Rezende *et al.* O estudo desses corantes foi realizado em 12 solventes no trabalho de Rezende *et al.* (Rezende *et al*, 1999), foi expandido para 21 solventes no atual trabalho, que teve como objetivo aprofundar o estudo desses piridíniofenolatos, a fim de usá-los como modelos para buscar compreender melhor o comportamento solvatocrômico dessa família de corantes. Eles foram utilizados como sondas solvatocrômicas através de estudos por

meio da técnica de espectrofotometria de UV-vis. A seguir, apresenta-se uma revisão da literatura referente a tópicos importantes deste trabalho.

Figura 1. Estrutura molecular das sondas solvatocrômicas sintetizadas e estudadas.



2. REVISÃO DA LITERATURA

As reações químicas são dependentes de vários fatores como temperatura, pressão e o solvente no qual a reação ocorre.

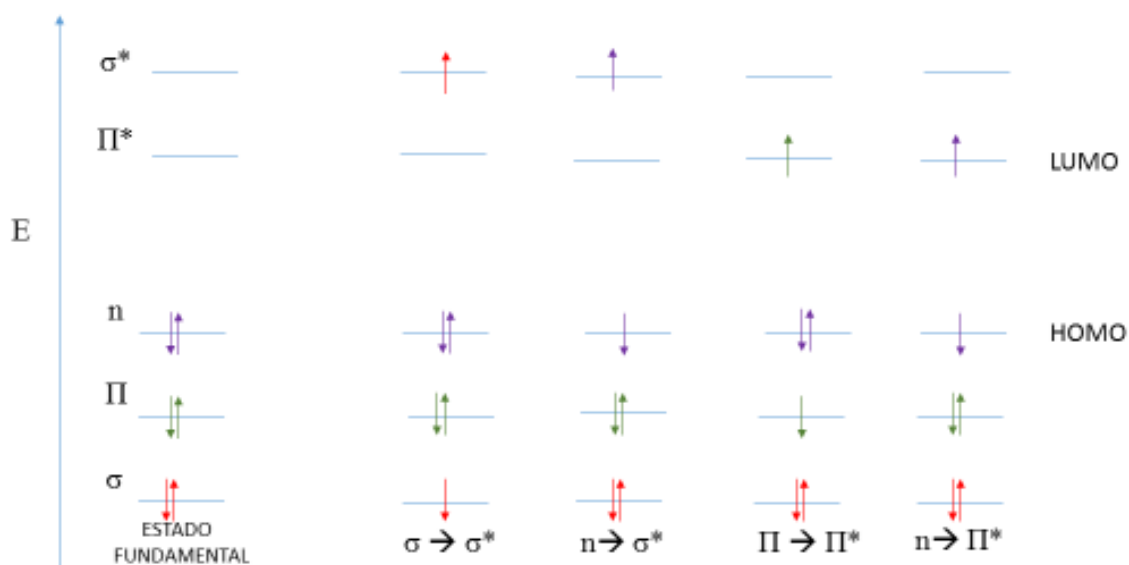
Em busca de classificar solventes, esclarecer as interações soluto-solvente e a influência deles numa reação química, descobriu-se que a solvatação diferencial dos reagentes e produtos é responsável pelos efeitos do meio (Venturi, 2015; Buckingham *et al*, 1988).

2.1 Espectroscopia de UV-vis

A espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) estuda a interação da matéria com a radiação eletromagnética. A luz UV-vis corresponde à radiação eletromagnética com comprimentos de onda de 180 a 700 nm. Os espectros de UV-vis fornecem informações a respeito de compostos com ligações duplas conjugadas (Bruice, 2006).

A Figura 2 ilustra os tipos de transições eletrônicas, destacando-se que as que nos interessam neste estudo são as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Radiações de 200 a 500 nm promovem a transição de um elétron de um par não ligante para o orbital molecular antiligante π^* , chamada de transição $n \rightarrow \pi^*$. Enquanto isso, radiações de 250 a 600 nm podem promover a transição de um elétron de um orbital ligante π para um orbital molecular antiligante π^* , chamada de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. É assim necessária a presença de elétrons π para a obtenção de espectros de UV-vis (Bruice, 2006). Na Figura, indicação de HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*, orbital molecular ocupado de maior energia e LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*, orbital molecular desocupado de menor energia. Transições eletrônicas mais favorecidas são aquelas que requerem uma menor energia, como quando um elétron do HOMO é promovido para o LUMO (Glogauer, 2004).

Figura 2. Tipos de transições eletrônicas, figura adaptada de Valeur, 2012.



2.2 Solvatocromismo

Segundo Christian Reichardt (Reichardt, 1994), em 1922 Hantzsch introduziu o termo solvatocromismo para relatar mudanças de cor sem haver quebra e formação de ligações químicas (Reichardt, 1994). Solvatocromismo é o processo que ocorre devido à mudança de posição, forma e intensidade de uma banda de absorção de UV-vis em função da mudança de polaridade do meio (Buncel et al., 1990; Machado et al., 2014; Reichardt, 1994). O solvatocromismo resulta da solvatação diferencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula que absorve luz (Reichardt, 1994). Essa diferença ocorre devido a uma alteração na distribuição de carga nos dois estados, que pode ser acompanhada por uma mudança no momento de dipolo (Marcus, 1998), sendo essa solvatação dependente da interação soluto-solvente.

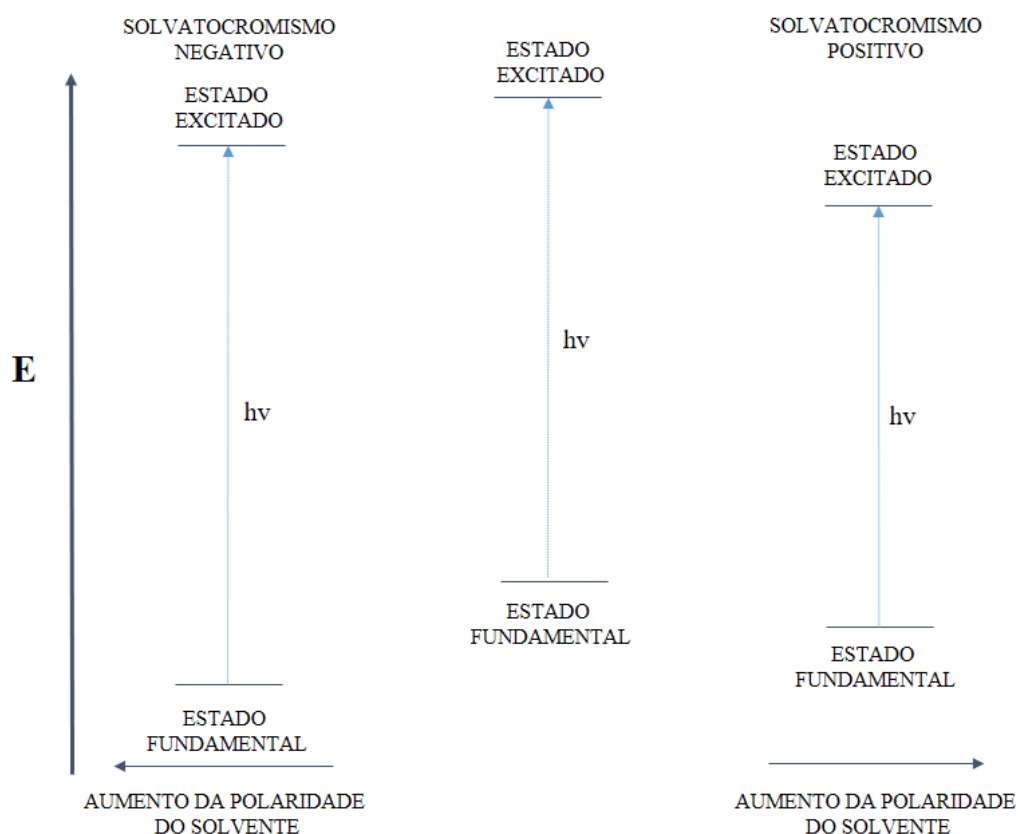
O solvatocromismo negativo, geralmente, ocorre quando um aumento da polaridade do meio resulta em um estado fundamental mais estabilizado do que o estado excitado. Ocorre assim um deslocamento hipsocrômico (para o azul) da banda de absorção, ou seja, para comprimentos de onda menores, com o aumento da polaridade do solvente (Buckingham et al, 1978).

O solvatocromismo positivo, geralmente, ocorre quando se observa uma melhor estabilização do estado excitado do soluto, em comparação com o fundamental, em consequência do aumento da polaridade do solvente (Marcus, 1998), constituindo uma mudança batocrômica, ou para o vermelho (Reichardt, 1988).

Para alguns compostos pode-se observar a mudança do solvatocromismo dependendo da polaridade do meio em que se encontram: observa-se o solvatocromismo positivo, seguido do solvatocromismo negativo com o aumento da polaridade do solvente. Esse fenômeno é conhecido como solvatocromismo reverso (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994).

Como forma de ilustrar os tipos de solvatocromismo apresenta-se na Figura 3 uma representação do solvatocromismo positivo e do solvatocromismo negativo.

Figura 3. Representação do solvatocromismo negativo e positivo (Marcus, 1998).

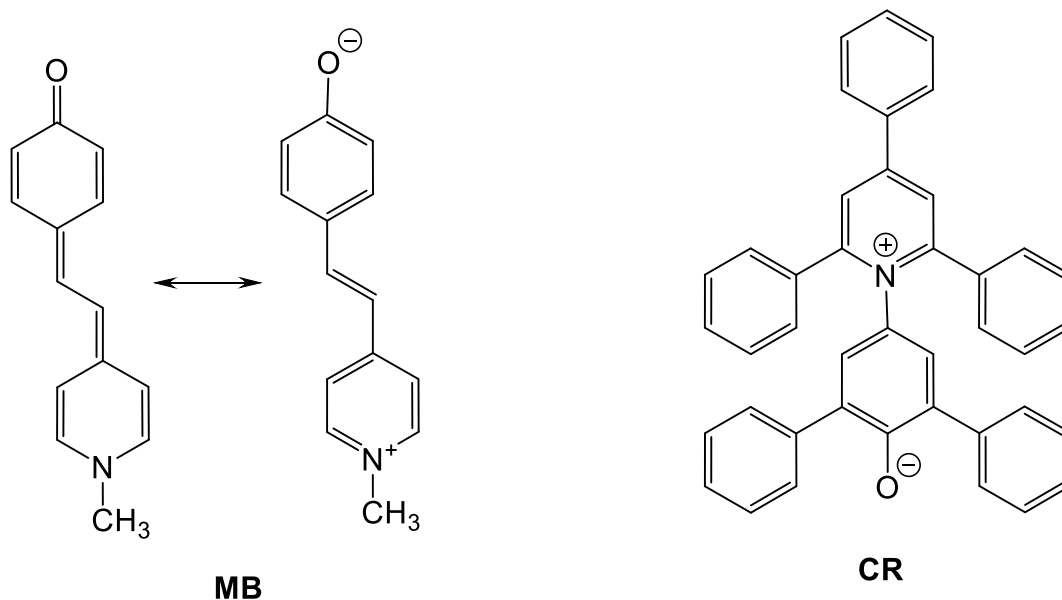


2.3 Sondas solvatocrômicas

Para que um composto orgânico absorva luz ultravioleta e visível ele deve apresentar grupos cromóforos, apresentando elétrons π , ou seja, ligações duplas ou triplas. Essas ligações π são responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética (Bruice, 2013; Silverstein *et al.*, 1991).

De maneira geral, compostos solvatocrômicos apresentam em sua estrutura um grupo doador de elétrons e um grupo aceitador de elétrons unidos por um sistema conjugado e são chamados corantes ou indicadores solvatocrômicos, pois soluções dos mesmos apresentam mudança na coloração dependendo da polaridade do solvente (Stock, 2014). Esses compostos podem ser descritos por dois principais contribuintes de ressonância, as formas quinoidal (não polarizada) e zwitteriônica ou dipolar (aromática e polarizada). Como exemplo, podem ser citadas a merocianina de Brooker (**MB**) e o piridínio-*N*-fenolato 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (**CR**), cujas estruturas são mostradas na Figura 4 (Buncel *et al.*, 1990).

Figura 4. Estruturas moleculares da merocianina de Brooker (**MB**) (em sua forma quinoidal e zwitteriônica) e o corante de Reichardt (**CR**).



O corante solvatocrômico mais conhecido é o **CR** (Dimroth *et al.*, 1963). Devido ao pronunciado solvatocromismo negativo apresentado pelo **CR** originou-se uma escala de polaridade bastante utilizada que é a escala de Reichardt ou $E_T(30)$, assim denominada pelo CR ser o corante sintetizado de número 30 no trabalho original de

Dimroth *et al.* (1963). Ele foi estudado em mais de 300 solventes, apresentando uma ampla variedade de colorações em solução em meios de diferentes polaridades (Dimroth *et al.*, 1963). Para o cálculo do parâmetro $E_T(30)$, definido como a energia de transição molar para o corante **CR**, em kcal mol⁻¹, para a banda de absorção de transferência de carga do **CR** em um determinado solvente, usa-se a Equação (1) (Reichardt, 2006).

$$E_T(30)(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}} \quad \text{Equação (1)}$$

Na equação, $E_T(30)$ é a energia de transição molar em um determinado solvente, h é a constante de Planck ($1,58367 \times 10^{-34}$ cal s), c é a velocidade da luz ($2,99792 \times 10^8$ m s⁻¹), N_A é a constante de Avogadro ($6,02214 \times 10^{23}$ mol⁻¹) e λ_{max} é o comprimento de onda de máxima absorção da banda de transferência eletrônica envolvida na excitação eletrônica (Reichardt, 1994).

2.4 Equações multiparamétricas Kamlet-Abboud-Taft e Catalán

Devido à limitação da escala de polaridade de Reichardt, que leva em consideração apenas um parâmetro para quantificar a polaridade do meio, foram introduzidas equações multiparamétricas que abrangem uma maior elucidação das interações soluto-solvente. Com a análise dessas equações pode-se avaliar quais parâmetros têm maior influência na solvatação do soluto. Nessas equações podemos analisar parâmetros como acidez, relacionada à capacidade do solvente de doar ligações de hidrogênio; basicidade, referente à capacidade do solvente de receber ligações de hidrogênio; polaridade/polarizabilidade que quantifica a capacidade do solvente de estabilizar uma carga do soluto (Stock, 2014).

Kamlet, Abboud e Taft desenvolveram a Equação 2, sendo α o parâmetro de acidez, β o parâmetro de basicidade, π^* o parâmetro de polaridade/polarizabilidade e δ um termo de correção de polarizabilidade do solvente, igual a 0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para solventes alifáticos policlorados e 1,0 para solventes aromáticos (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993). Os coeficientes a , b e s são responsáveis por caracterizar a sensibilidade do soluto frente ao solvente

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad \text{Equação 2}$$

Catalán e colaboradores desenvolveram a Equação 3, sendo SdP o parâmetro de polaridade do solvente, SP a polarizabilidade, SA parâmetro de acidez, SB parâmetro de basicidade e $E_T(\text{corante})_0$ a energia de transição do sistema em solvente inerte. Os coeficientes a, b, c e d são responsáveis por caracterizar a sensibilidade do soluto frente ao solvente (Catalán, 2009).

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + cSdP + dSP \quad \text{Equação 3}$$

2.5 Piridínio-*N*-fenolatos

Os piridínio-*N*-fenolatos são uma das classes funcionais mais amplamente usadas devido ao seu pronunciado solvatocromismo negativo (Griffiths, 1993). Esses compostos caracterizam-se pela presença de um grupo fenolato elétron-doador unido a um grupo piridínico aceitador de elétrons por meio de um sistema conjugado apresentando uma grande sensibilidade para mudança na polaridade do meio, provocando mudanças na banda de absorção desses compostos (Reichardt, 2008)

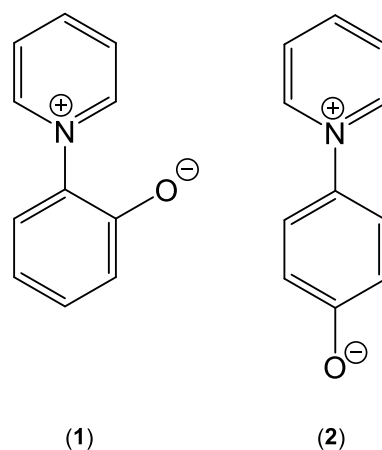
A boa suscetibilidade da transição de carga intramolecular levou essa classe de compostos a serem utilizados como indicadores de polaridade para solventes moleculares (Reichardt, 2003), na determinação da polaridade de líquidos iônicos (Dimroth et al, 1963), para a verificação do teor de água em solventes orgânicos (Reichardt, 1994), e como ferramenta para examinar propriedades interfaciais, entre outras aplicações (Reichardt, 2005).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização dos compostos **1** e **2**, a fim de serem estudados através de estratégias multiparamétricas como sondas solvatocrômicas em solventes de diferentes polaridades, avaliar o solvatocromismo existente nos compostos e investigar o tipo de interação responsável pela maior contribuição para o solvatocromismo dessas sondas.

Figura 5: Estrutura molecular das sondas solvatocrômicas **1** e **2** a serem sintetizadas e estudadas no trabalho.



3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos **1** e **2**;
- caracterizar os compostos preparados através de espectrometria de RMN de ^1H e por ponto de fusão;
- realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis de cada composto, em solventes de diferentes polaridades;
- interpretar o comportamento solvatocrômico dos compostos baseando-se na escala $E_T(30)$ de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán;
- propor um modelo de solvatocromismo para os sistemas estudados.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec e Synth). Para as sínteses orgânicas foi utilizado o Laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC e as análises espectrofotométricas foram realizadas no Laboratório 205, utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo HP 8452 e ponto de fusão. Para a caracterização dos compostos, foi feito uso do espectrômetro de RMN de ^1H , marca Bruker AC-200F, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

4.2 Síntese dos compostos

As sínteses dos compostos foram realizadas de acordo com a descrição de Rezende et al., 1999, com algumas modificações.

4.2.1 Cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio (3)

Em um béquer de 50 mL colocou-se 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (2,0 g, 9,87 mmol) aquecendo a 80 °C. Após o material fundir no béquer foi adicionada piridina (1,6 mL, 19,74 mmol). Poucos segundos depois de adicionar a piridina, começou a se formar um precipitado insolúvel e que não fundiu a 80 °C, o qual foi macerado e misturado utilizando-se um bastão de vidro, para formar um pó amarelo esbranquiçado. O produto foi agitado no mesmo béquer com 50 mL de acetona por 10 min para a remoção do resíduo de reagentes (sólido insolúvel). A mistura foi filtrada a vácuo e lavada com acetona, resultando em 2,5 g (rendimento de 89%) do produto, com aparência de um pó esbranquiçado.

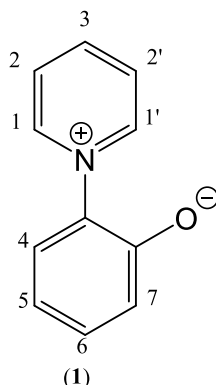
4.2.2 Perclorato de *N*-(2-hidroxifenil)piridínio (5)

Em um balão de 50 mL de fundo redondo foram adicionados 2-aminofenol (1,06 g, 3,76 mmol) e o cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio (0,82 g, 7,52 mmol), os quais foram dissolvidos com etanol anidro (25 mL) sendo a mistura reacional refluxada por 15 h. Após o refluxo a solução foi concentrada em evaporador rotatório até o volume de 5 mL. A solução foi transferida para um béquer de 500 mL e adicionaram-se 500 mL de água sob agitação por 1 h para precipitação da 2,4-dinitroanilina. A solução foi filtrada a vácuo e ao filtrado (líquido) foi adicionado carvão ativado sob agitação por 30 min. Filtrou-se novamente a solução e o filtrado foi concentrado até 5-10 mL e em seguida foi adicionado ácido perclórico em banho de gelo até pH 0-1. A solução foi resfriada deixando-se na geladeira por toda uma noite para que o precipitado se formasse. A solução foi filtrada e o precipitado foi dissolvido em 5 mL de acetona e reprecipitado adicionando-se éter etílico (95 mL). Após a filtração obtiveram-se 0,33 g (32% de rendimento) de um sólido esbranquiçado.

4.2.3 2-Piridínio-*N*-fenolato (1)

Adicionou-se o composto **5** (0,32 g, 1,18 mmol) e hidróxido de potássio (0,067 g, 1,18 mmol) em um béquer juntamente com 25 mL de metanol absoluto sob aquecimento (80 °C) e agitação por 1 h. Após evaporar o metanol foram adicionados 100 mL de triclorometano e a mistura foi aquecida até a ebulição. A solução então foi filtrada e o sólido lavado com triclorometano. O filtrado teve o solvente removido usando-se evaporador rotatório, originando 0,10 g (50% de rendimento) de um sólido laranja (**1**). ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 9,05 (*d*, *J* = 5,9 Hz, 2H, H₁ e H_{1'}), 8,22 (*t*, *J* = 7,6 Hz, 1H, H₃), 7,90 (*t*, *J* = 6,9 Hz, 2H, H₂ e H_{2'}), 7,20 (*t*, *J* = 7,8 Hz, 1H, H₅), 7,06 (*d*, *J* = 7,8 Hz, 1H, H₄), 6,93 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 1H, H₇), 6,33 (*t*, *J* = 7,4 Hz, 1H, H₆).

Figura 6. Estrutura do composto **1** com os hidrogênios numerados para identificação no RMN ^1H .



4.2.4 Perclorato de *N*-(4-hidroxifenil)piridínio (**4**)

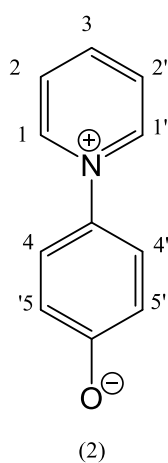
Em um balão de 50 mL de fundo redondo foram adicionados 4-aminofenol (1,65 g, 5,86 mmol) e o cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio (1,28 g, 11,74 mmol), os quais foram dissolvidos em etanol anidro (25 mL). A mistura reacional foi refluxada por 15 h. Após o refluxo, a solução foi concentrada usando-se rotaevaporador até o volume de 5 mL. A solução foi transferida para um béquer de 500 mL e adicionaram-se 500 mL de água sob agitação por 1 h para a precipitação da 2,4-dinitroanilina. A solução foi filtrada a vácuo e o filtrado (líquido) foi concentrado até 40-50 mL e em seguida foi adicionado ácido perclórico em banho de gelo até pH 0-1. A solução foi deixada na geladeira por toda uma noite, para que a precipitação ocorresse. A solução foi filtrada e o precipitado foi dissolvido em 5 mL de acetona e reprecipitado adicionando-se éter etílico (95 mL). Após a filtração obtiveram-se 0,775 g (49% de rendimento) de um sólido marrom claro (**4**).

4.2.5 4-Piridínio-*N*-fenolato (**2**)

Adicionou-se o composto **3** (0,39 g, 1,43 mmol) e o hidróxido de potássio (0,08 g, 1,43 mmol) em um béquer juntamente com 25 mL de metanol anidro sob aquecimento (80 °C) e agitação por 1 h. Após evaporar o metanol foram adicionados 5 mL de acetonitrila e a mistura foi aquecida até a ebulição. Na sequência, foi adicionada água aos poucos até solubilizar (aproximadamente 5 mL). A solução foi deixada retornar à temperatura ambiente lentamente, a fim de que os cristais fossem

formados. Após 2 h, uma filtração foi efetuada, originando 0,212 g (86% de rendimento) de um sólido em forma de cristais dourados brilhantes com forma de agulha (**2**). O composto de degradou em 120 °C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 9,05 (*d*, $J = 6,6$ Hz, 2H, H_1 e $\text{H}_{1'}$), 8,35 (*t*, $J = 7,8$ Hz, 1H, H_3), 8,03 (*t*, $J = 6,9$ Hz, 2H, H_2 e $\text{H}_{2'}$), 7,23 (*d*, $J = 9,0$ Hz, 2H, H_4 e $\text{H}_{4'}$), 6,19 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H, H_5 e $\text{H}_{5'}$).

Figura 7. Estrutura do composto **2** com os hidrogênios numerados para identificação por espectrometria de RMN de ^1H .



4.3 Estudos por meio da técnica de espectrofotometria de UV-vis

As soluções estoques foram preparadas a uma concentração aproximada de $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cada corante em metanol. Alíquotas da solução estoque foram adicionadas em frascos com capacidade de 4 mL e esperou-se todo o metanol evaporar. A seguir os solventes foram adicionados e em sequência foram feitas as leituras no espectrofotômetro de UV-vis, em uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As concentrações das soluções foram iguais a $8,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Com os espectros de UV-vis, foram extraídos os máximos nos comprimentos de onda a partir da primeira derivada, com os quais foram calculadas as energias de transição molar dos compostos em cada solvente, usando-se a Equação 1.

4.4 Estudos da influência da concentração

Para averiguar se os corantes ofereciam respostas lineares das absorbâncias obtidas em função da concentração do corante para a faixa de concentração dos corantes que foi empregada nos estudos, foram feitas titulações seguidas de leituras no espectrofotômetro de UV-vis. Prepararam-se soluções estoques do composto **1** com concentração de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e do composto **2** com concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol. Foi adicionado 1 mL do solvente em uma cubeta de quartzo e o sistema foi vedado com auxílio de uma rolha de borracha. Alíquotas da solução estoque foram adicionadas com auxílio de uma microsseringa à cubeta de quartzo com o solvente e após cada adição foi realizada a leitura em UV-vis. Com os dados de absorbâncias e as concentrações em cada leitura, por meio de um gráfico foi possível verificar a linearidade do sistema através de regressão linear. Usando-se da lei de Lambert-Beer (Equação 4), também foi possível determinar a absorvidade molar (ϵ) de cada sonda solvatocrômica,

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 4}$$

sendo que **A** é a absorbância, ϵ é a absorvidade molar em $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, **b** é o caminho óptico em cm e **c** é a concentração da solução em mol L^{-1} .

4.5 Aplicação das estratégias multiparamétricas

As estratégias multiparamétricas foram calculadas através de regressões não lineares utilizando o software ORIGIN 8.5. Os valores de $E_T(\text{corante})$, previamente calculados, a partir da equação 1, foram utilizados para calcular os parâmetros através das equações (2) e (3).

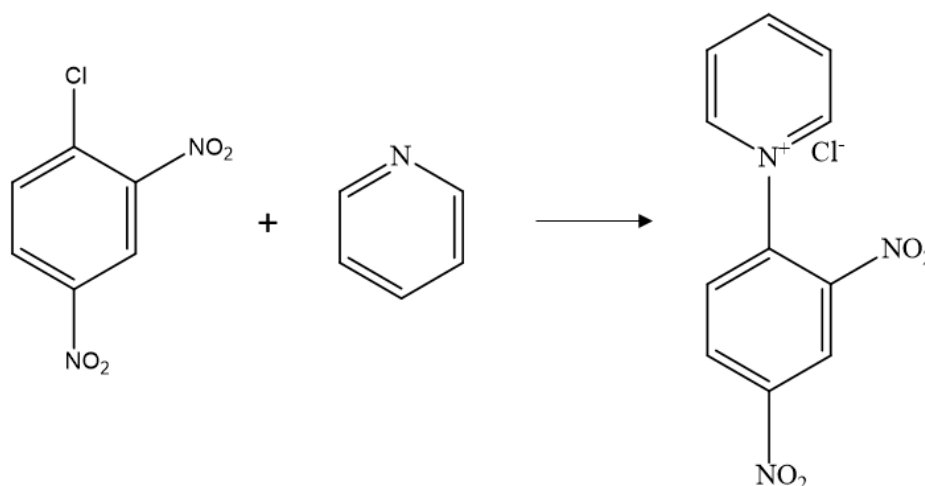
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização dos compostos

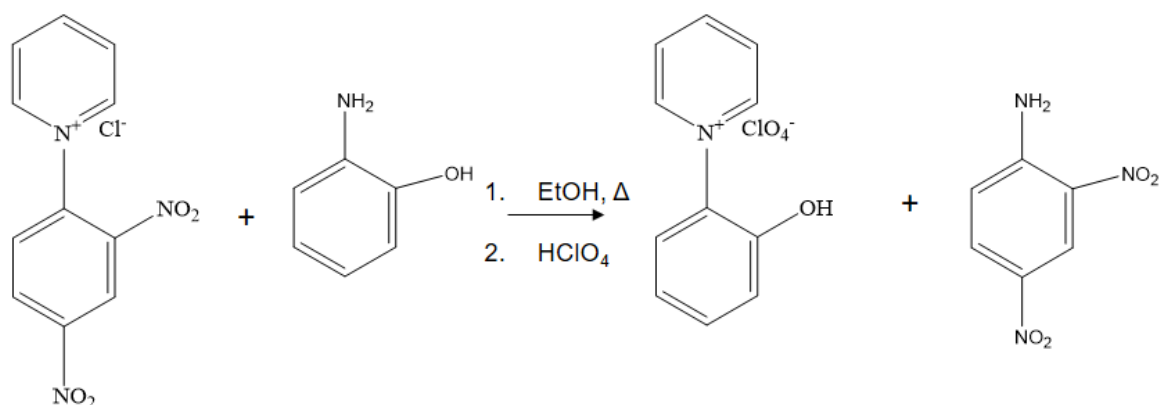
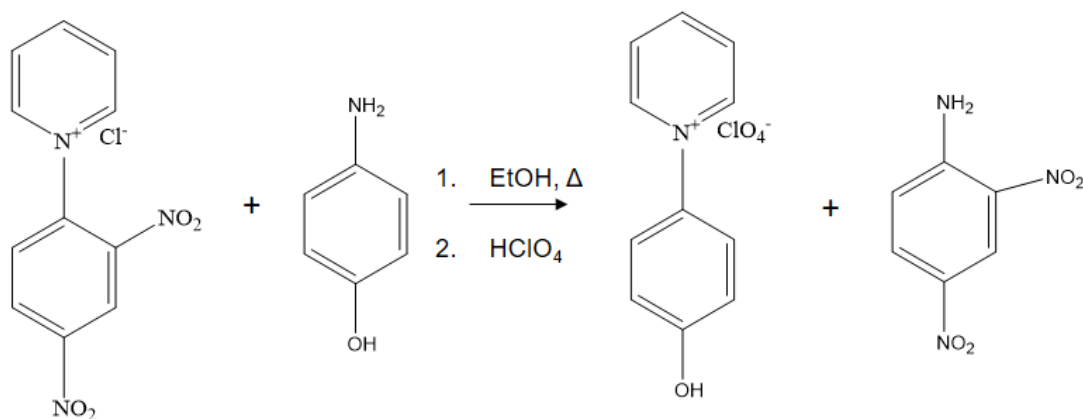
Os compostos foram preparados em uma série de etapas, descritas abaixo.

No Esquema 1 a piridina ataca o anel aromático do 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno na posição 1 e resulta em um precipitado que foi macerado, formando um pó amarelo esbranquiçado, que foi lavado com acetona resultando num pó esbranquiçado, o produto cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio, com um rendimento de 89%, sendo a seguir utilizado para a síntese dos compostos **1** e **2**.

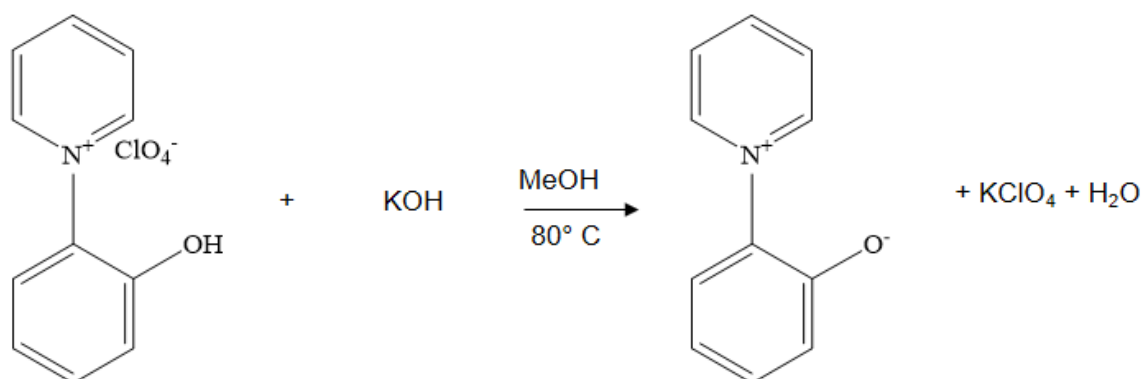
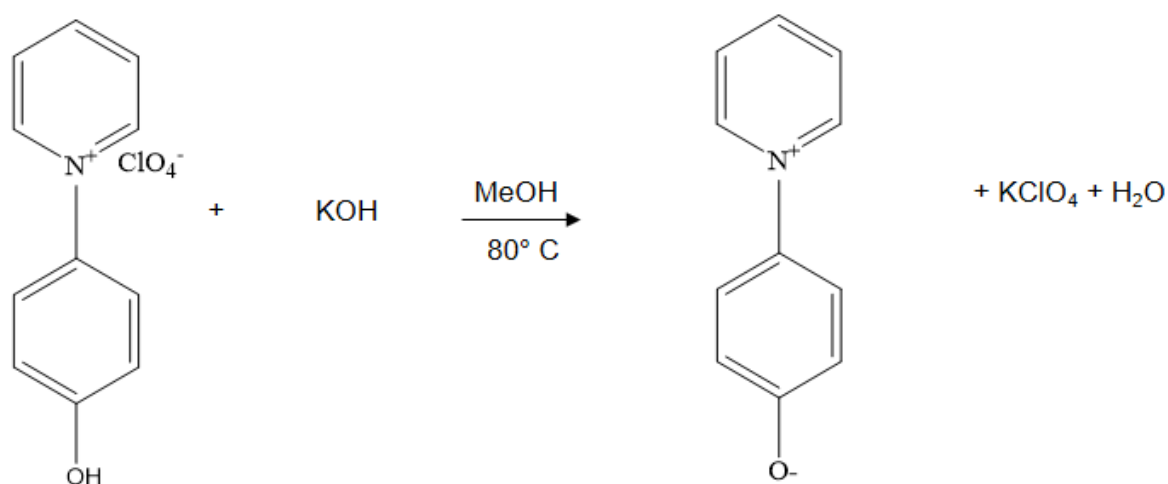
Esquema 1. Reação de formação do cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio.



Para a obtenção do perclorato de *N*-(2-hidroxifenil)piridínio reagiu-se o cloreto de *N*-(2,4-dinitrofenil)piridínio com 2-aminofenol em etanol sob refluxo por 15 h. Nesse processo ocorreu a eliminação da 2,4-dinitroanilina, após a filtração foi adicionado ácido perclórico e a solução foi deixada em repouso para precipitar o sal de piridínio, com rendimento de 32%. O procedimento para a obtenção do perclorato de *N*-(4-hidroxifenil)piridínio foi semelhante, substituindo-se o 2-aminofenol por 4-aminofenol para obter o produto desejado, com rendimento de 49%. Pode-se observar as reações de obtenção dos precursores nos Esquemas 2 e 3.

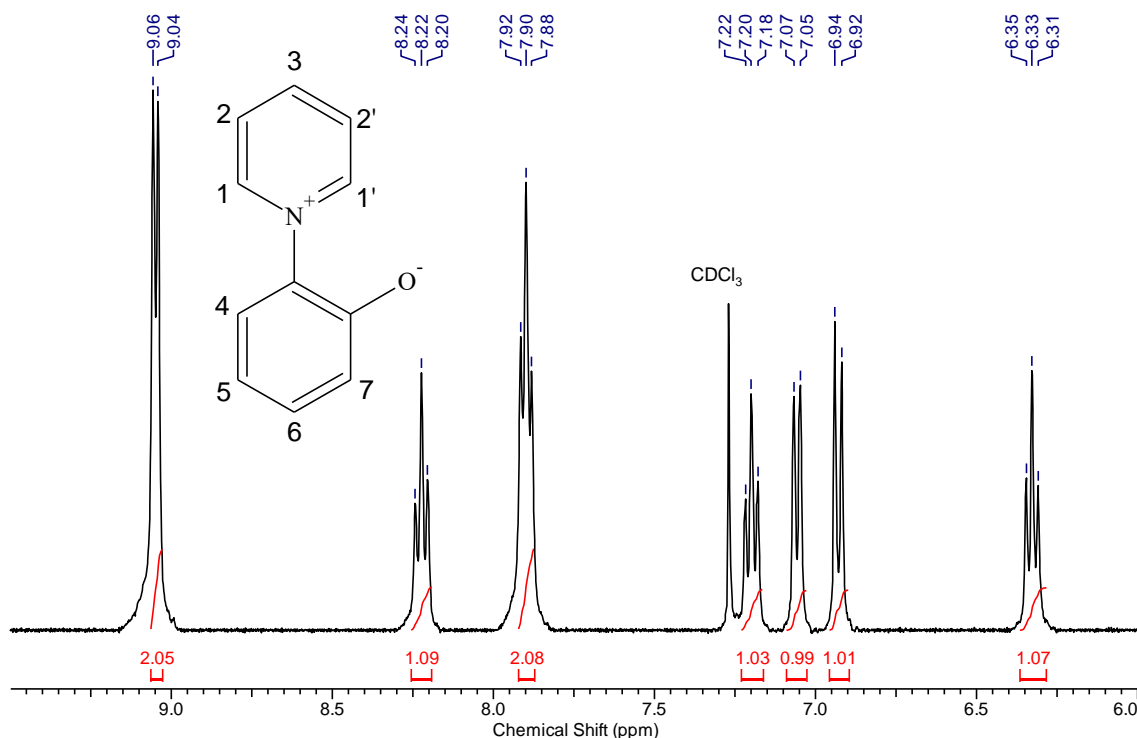
Esquema 2. Obtenção do perclorato de *N*-(2-hidroxifenil)piridínio.**Esquema 3.** Obtenção do perclorato de *N*-(4-hidroxifenil)piridínio.

Na última etapa adicionou-se KOH para a obtenção dos compostos na forma zwitteriônica e procedeu-se à recristalização (Esquemas 4 e 5), obtendo-se assim as sondas para os estudos espectroscópicos, o composto **1** com rendimento de 50% e o composto **2** com rendimento de 86%.

Esquema 4. Obtenção do 2-piridínio-*N*-fenolato.**Esquema 5.** Obtenção do 4-piridínio-*N*-fenolato.

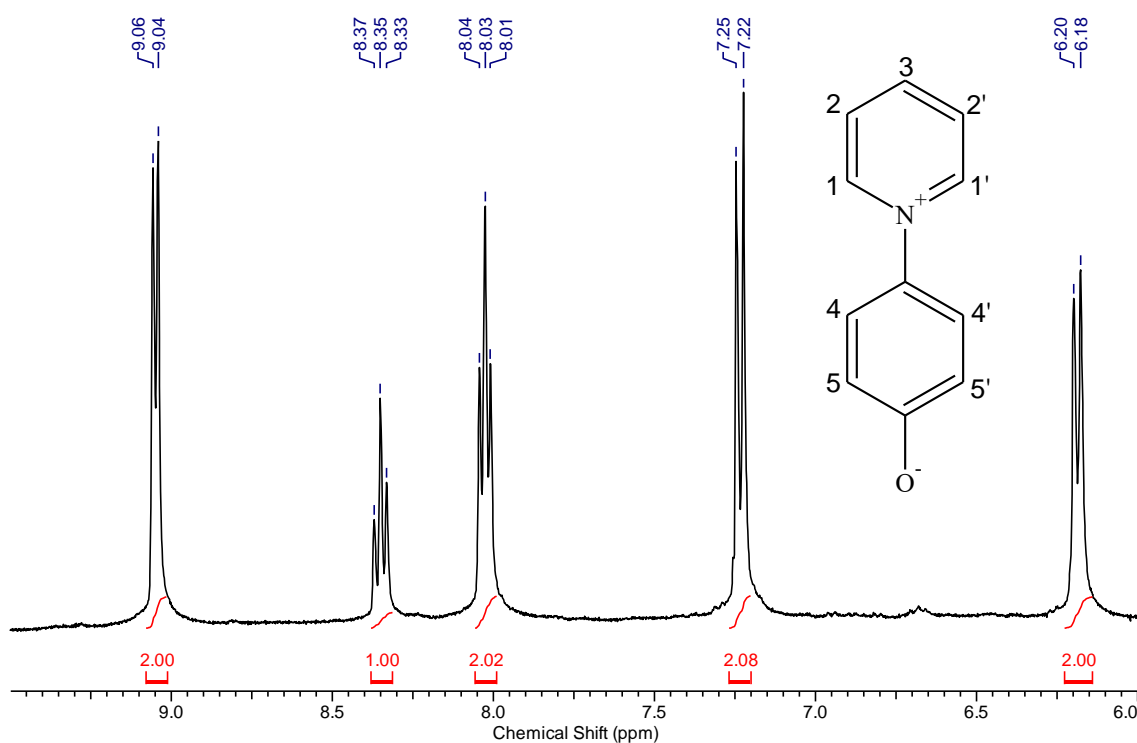
A Figura 8 apresenta o espectro de RMN de ¹H para o composto **1**, podendo-se identificar um duplete em δ 9,05 ppm (*J* = 5,9 Hz) para os hidrogênios (H1 e H1') na posição orto em relação ao nitrogênio, em δ 8,22 ppm (*J* = 7,6 Hz) um tripleto para o hidrogênio (H3) na posição para em relação ao nitrogênio, em δ 7,90 ppm (*J* = 6,9 Hz) para os hidrogênios (H2 e H2') em meta em relação ao nitrogênio, em δ 7,20 ppm (*J* = 7,8 Hz) um tripleto para o hidrogênio (H5) em para em relação ao oxigênio, em δ 7,06 (*J* = 7,8 Hz) um duplete para o hidrogênio (H4) em meta em relação ao oxigênio, em δ 6,93 ppm (*J* = 8,6 Hz) um duplete para o hidrogênio (H7) em orto em relação ao oxigênio e em δ 6,33 ppm (*J* = 7,4 Hz) um tripleto para o hidrogênio (H6) em meta em relação ao oxigênio.

Figura 8. Espectro de RMN de ^1H do composto **1** em CDCl_3 (400 MHz).



A Figura 9 apresenta o espectro de RMN de ^1H para o composto **2**, uma molécula simétrica, podendo-se identificar um duplete para os hidrogênios (H1 e $\text{H1}'$) em orto em relação ao nitrogênio em δ 9,05 ppm ($J = 6,6$ Hz), um tripleto para o hidrogênio (H3) em para em relação ao nitrogênio em δ 8,35 ppm ($J = 7,8$ Hz), um tripleto para os hidrogênios (H2 e $\text{H2}'$) em meta em relação ao nitrogênio em δ 8,03 ppm ($J = 6,9$ Hz), um duplete para os hidrogênios (H4 e $\text{H4}'$) em meta em relação ao oxigênio em δ 7,23 ppm ($J = 9,0$ Hz) e um duplete para os hidrogênios (H5 e $\text{H5}'$) em orto em relação ao oxigênio em δ 6,19 ppm.

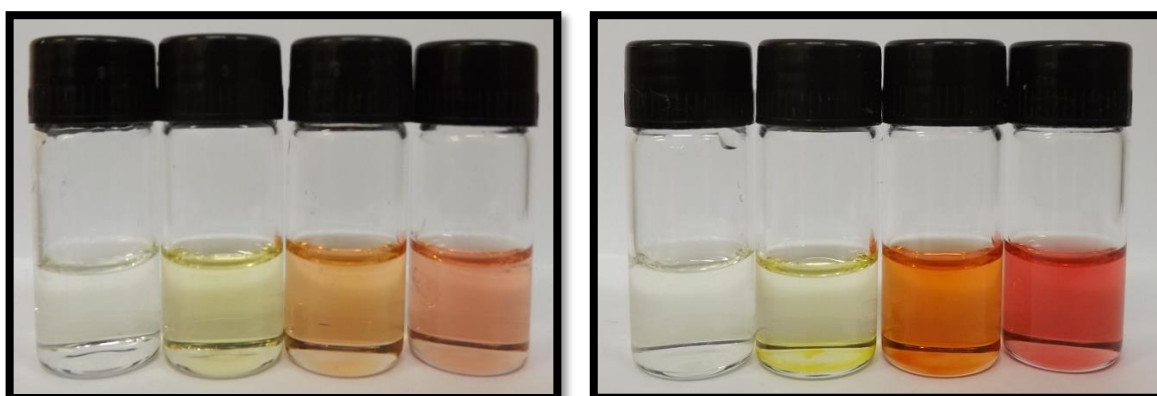
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do composto **2** em $\text{DMSO}-d_6$ (400 MHz).



5.2 Influência do solvente nos espectros de UV-vis

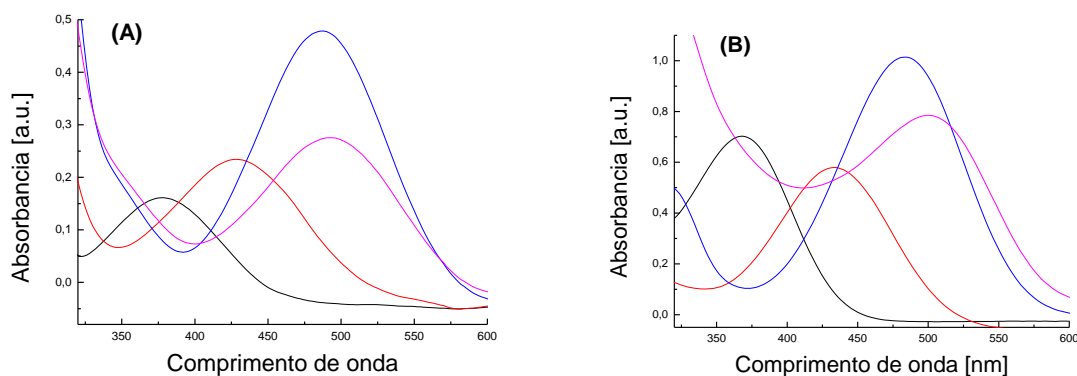
Os compostos **1** e **2** são solvatocrômicos e exibem diferentes cores em solventes de diferentes polaridades, como podemos observar na Figura 10, que em DMF as soluções são vermelhas, em DMSO são alaranjadas, em 1-butanol amarelas e em água quase incolor.

Figura 10. Corantes **1** e **2** em água, 1-butanol, DMSO e DMF.



A Figura 11 apresenta os espectros de UV-vis em água, 1-butanol, DMSO e DMF, assim podendo-se reforçar e quantificar o solvatocromismo a partir dos comprimentos de onda de absorção máxima. Pode ser observado, por exemplo, que a banda solvatocrômica de **1** tem um λ_{max} de 378 nm em água e que a mesma foi deslocada para 428 nm em 1-butanol, 487 nm em DMSO e 492 nm em DMF. As bandas de absorção observadas em cada espectro são decorrentes das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo fenolato doador de elétrons para o grupo piridínio aceitador de elétrons.

Figura 11. Espectros de UV-vis para os compostos **1** (A) e **2** (B) em água (—), 1-propanol (—), DMSO (—) e DMF (—).



O estudo espectrofotométrico foi realizado para os compostos **1** e **2** em diversos solventes de distintas polaridades. Os dados apresentados são para os 21 solventes nos quais o composto **1** foi solúvel e em 11 solventes para o qual o composto **2** foi solúvel. Os compostos foram insolúveis em tolueno, ciclohexano, THF, *n*-hexano, acetofenona, formamida, propan-2-ol e álcool benzílico. No trabalho de Rezende *et al.* os experimentos foram realizados para 12 solventes para o composto **1** e em 7 solventes para o composto **2**.

A partir dos espectros de UV-vis foram obtidos os valores de λ_{max} . Para o cálculo dos valores de $E_{\text{T}}(\text{corante})$ em cada solvente, em kcal mol⁻¹, foi utilizada a Equação 1. Na Tabela 1 se encontram os valores de $E_{\text{T}}(\text{corante})$ para as duas sondas, assim como os valores de $E_{\text{T}}(30)$ correspondentes.

Tabela 1: Valores de $E_{\text{T}}(30)$ e $E_{\text{T}}(\text{corante})$ para os compostos **1** e **2** em diversos solventes.

Solvente	$E_T(30)^{a,b}$	$E_T(1)^b$	$E_T(2)^b$
Éter etílico	34,5	58,7	Insolúvel
Acetato de etila	38,1	58,8	Insolúvel
DME	38,2	56,0	Insolúvel
Triclorometano	39,1	56,0	Insolúvel
Diclorometano	40,7	56,5	Insolúvel
1,2-Dicloroetano	41,3	59,9	Insolúvel
Acetona	42,2	60,2	60,4
DMA	42,9	57,2	Insolúvel
DMF	43,2	58,1	56,4
2-Metilpropan-2-ol	43,3	63,4	63,4
DMSO	45,1	58,7	59,2
Acetonitrila	45,6	58,9	Insolúvel
Decan-1-ol	47,7	67,3	Insolúvel
Octan-1-ol	48,1	65,4	Insolúvel
Pentan-1-ol	49,1	66,8	65,7
Butan-1-ol	49,7	66,8	66,2
Propan-1-ol	50,7	68,9	68,0
Etanol	51,9	68,1	68,9
Metanol	55,4	69,5	71,8
Etano-1,2-diol	56,3	72,5	73,8
Água	63,1	75,6	77,7

^aValores obtidos de Reichardt, 1994 (Reichardt, 1994).

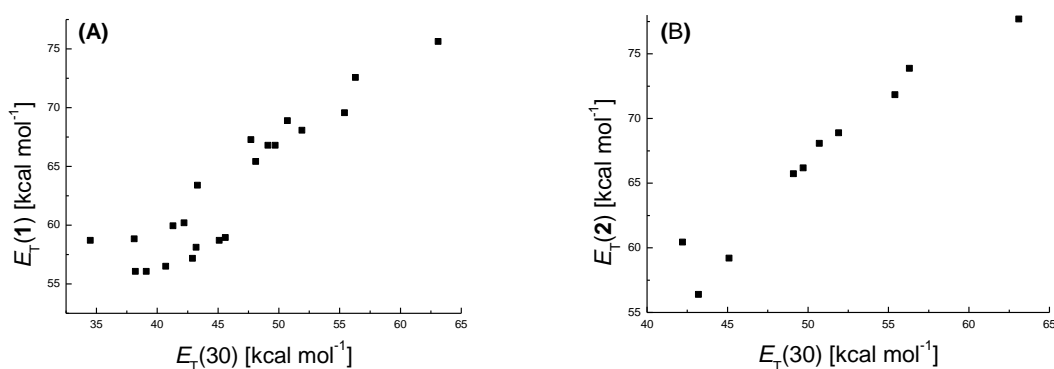
^bem kcal mol⁻¹.

Na Figura 12 graficaram-se os valores de $E_T(\text{corante})$ em função dos respectivos valores de $E_T(30)$, a partir dos quais se pode determinar a natureza do solvatocromismo exibido pelos compostos. Observando-se a Figura 12 vemos que

ambos os compostos apresentam aparentemente solvatocromismo negativo, ou seja, quanto maior a polaridade do meio, maior a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO devido à melhor estabilização do estado fundamental do composto.

No entanto, pode-se perceber que os compostos são mais insolúveis em solventes apolares e isso limita a curva a apenas uma fração dos dados. Os dados parecem sugerir que em solventes de baixa polaridade uma reversão do solvatocromismo pode estar ocorrendo. Assim, é necessário pensar em se utilizar outros solventes para verificar se ocorre solvatocromismo reverso nestes casos. Existe a possibilidade de que com estudos computacionais ambos compostos apresentem solvatocromismo reverso, para isso são necessários estudos teóricos para comprovar. É preciso aqui ressaltar que todos os piridínio-*N*-fenolatos estudados na literatura exibem solvatocromismo negativo (Machado *et al.* 2014). A reversão no solvatocromismo que possivelmente seria verificada para os compostos **1** e **2** poderia reforçar a ideia apresentada por Rezende *et al.* de que todos os piridínio-*N*-fenolatos poderiam virtualmente apresentar reversão no seu solvatocromismo.

Figura 12. Valores de $E_T(30)$ em função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1** (A) e **2** (B).



A Tabela 2 apresenta os valores de λ_{max} dos compostos nos solventes mais polar (água) e menos polar, assim como os correspondentes valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$. Tomando-se como exemplo o composto **1**, é possível observar que a banda solvatocrômica apresenta $\lambda_{\text{max}} = 378$ nm [$E_T(1) = 75,63$ kcal mol⁻¹] em água, enquanto que em DME o λ_{max} é igual a 510 nm [$E_T(1) = 56,06$ kcal mol⁻¹], o que leva a um deslocamento hipsocrômico significativo, com um valor de $\Delta\lambda_{\text{max}} = -132$ nm. Ainda

assim, os valores de deslocamento hipsocrômico obtidos estão muito abaixo dos valores verificados para o **CR** ($\Delta\lambda_{\max} = -295$ nm considerando-se a diferença de $E_T(30)$ entre água e DME).

Tabela 2. Valores de λ_{\max} para os compostos **1** e **2** em solventes mais polares e menos polares, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\max}$.

Corante	Solvente mais polar (H ₂ O) λ_{\max} (nm)	Solvente menos polar λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)
1	378	510 (DME)	-132
2	368	507 (DMF)	-139

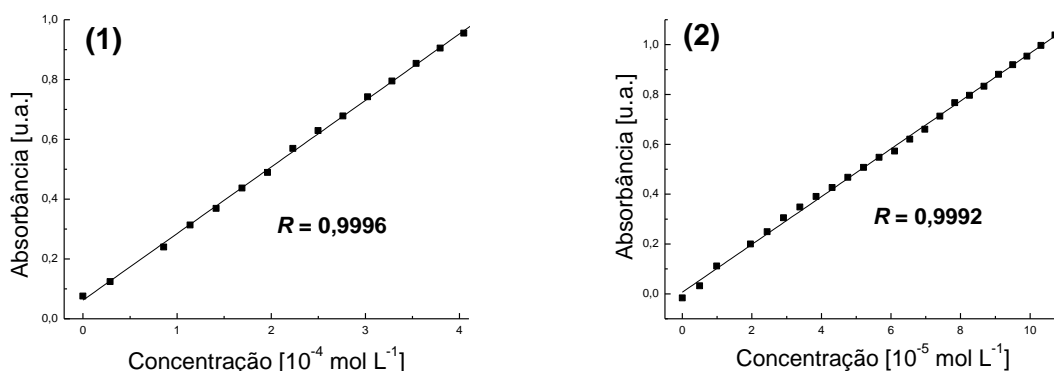
5.3 Estudos da influência da concentração

Os estudos da influência de concentração sobre os espectros dos corantes foram feitos com a finalidade de verificar a ocorrência de autoagregação dos compostos na faixa de absorbância em que foram coletados os dados espectrais. Foram feitos estudos com os compostos em metanol. Como pode-se observar nos gráficos da Figura 13, dos valores de absorbância em função da concentração, esses seguem a lei de Lambert-Beer (Equação 4). A partir dos dados experimentais foram obtidos os valores de absorvidade molar (ϵ_{\max}) para os compostos, sendo $\epsilon_{\max} = 2226,24 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o corante **1** e $\epsilon_{\max} = 9588,75 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o corante **2**. Esses valores estão relacionados com a capacidade que os compostos **1** e **2** tem em transferir carga intramolecularmente, ou seja, do grupo fenolato doador para o grupo piridínio aceitador de elétrons. Quanto maior for este valor significa que o composto tem uma facilidade em transferir carga eletrônica. Os valores de diferentes grandezas podem estar relacionados à geometria espacial que a molécula assume no alinhamento dos anéis, pois as transições eletrônicas ocorrem mais facilmente se os orbitais moleculares π estiverem perfeitamente alinhados durante todo o sistema conjugado. Para o composto **1** o oxigênio está na posição orto em relação ao grupo piridínio, o que deve acarretar uma certa distorção entre os dois anéis aromáticos, dificultando que a transferência de carga ocorra e resultando em um valor menor de

ϵ_{\max} . No composto **2** o átomo de oxigênio encontra-se em posição para em relação ao grupo piridínio, o que deve levar a um melhor alinhamento entre os anéis e consequentemente a um melhor alinhamento dos orbitais, facilitando as transferências de carga e resultando em um valor de ϵ_{\max} maior que para o outro composto.

Observou-se para ambos os compostos comportamento linear. Portanto pode-se descartar a possibilidade de autoagregação dos compostos nas concentrações em que os experimentos foram realizados.

Figura 13. Gráficos de absorbância em função da concentração para os compostos **1** (A) e **2** (B) em metanol.



5.4 Aplicação das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán

A escala de polaridade de Reichardt é primordial para a elucidação do tipo de solvatocromismo dos compostos estudados esta escala leva em conta apenas um parâmetro, por isso faz-se necessário a utilização de equações multiparamétricas.

A fim de avaliar o grau de contribuição dos parâmetros de acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade dos solventes sobre a extensão do solvatocromismo das sondas empregadas utilizaram-se as estratégias multiparamétricas, que ajudam na elucidação das interações soluto-solvente. Neste trabalho, foram aplicadas as equações multiparamétricas de KAT (Equação 2) e de Catalán (Equação 3).

Encontram-se na Tabela 3 os parâmetros dos solventes de KAT e de Catalán que foram utilizados para a obtenção dos dados das Tabelas 4 e 5, por meio do uso das Equações 2 e 3.

Tabela 3: Parâmetros dos solventes da estratégia de KAT e Catalán.

Solvente	α^a	β^a	π^{*a}	SA^b	SB^b	SdP^b	SP^b
Água	1,170	0,470	1,090	1,062	0,025	0,997	0,681
Etano-1,2-diol	0,900	0,520	0,920	0,717	0,534	0,91	0,777
Metanol	0,980	0,660	0,600	0,605	0,545	0,904	0,608
Etanol	0,860	0,750	0,540	0,400	0,658	0,783	0,633
Éter etílico	0,000	0,470	0,270	0,000	0,562	0,385	0,617
Álcool benzílico	0,600	0,520	0,980	0,409	0,461	0,788	0,861
Butan-1-ol	0,790	0,880	0,470	0,341	0,809	0,655	0,674
Propan-2-ol	0,760	0,840	0,480	0,283	0,83	0,808	0,633
Octan-1-ol	0,770	0,810	0,400	0,299	0,923	0,454	0,713
Decan-1-ol	0,700	0,820	0,450	0,259	0,912	0,383	0,722
Dimetoxietano	0,000	0,410	0,530	0,000	0,636	0,625	0,68
Acetonitrila	0,190	0,400	0,750	0,044	0,286	0,974	0,645
DMSO	0,000	0,760	1,000	0,072	0,647	1,000	0,83
DMF	0,000	0,690	0,880	0,549	0,414	1,006	0,814
DMA	0,000	0,760	0,880	0,031	0,613	0,977	0,759
Acetona	0,080	0,430	0,710	0,028	0,65	0,987	0,763
1,2-Dicloroetano	0,000	0,000	0,810	0,000	0,475	0,907	0,651
Diclorometano	0,130	0,100	0,820	0,030	0,126	0,742	0,771
Acetofenona	0,040	0,490	0,900	0,040	0,178	0,769	0,761
Triclorometano	0,200	0,100	0,580	0,044	0,365	0,808	0,848
Acetato de etila	0,000	0,450	0,550	0,047	0,071	0,614	0,783
<i>n</i> -Hexano	0,000	0,000	-0,04	0,000	0,542	0,603	0,656
Pentan-1-ol	0,840	0,860	0,840	0,000	0,056	0,000	0,616
Propan-1-ol	0,760	0,840	0,480	0,319	0,86	0,587	0,687
THF	0,000	0,550	0,580	0,367	0,782	0,748	0,658

Cicloexano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,591	0,634	0,714
Tolueno	0,000	0,110	0,540	0,000	0,073	0,000	0,683
2-Metilpropan-2-ol	0,420	0,930	0,410	0,000	0,128	0,284	0,782

^aValores obtidos de Kamlet et al., 1983. ^b Valores obtidos de Catalán, 2009.

Tabela 4: Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT (Equação 2) para os compostos **1** e **2**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	R	S.D.
1	55,2	13,14	0,88	2,70	21	$<5,6 \times 10^{-9}$	0,95	1,94
2	64,0	14,28	-9,65	0,69	11	$<8,1 \times 10^{-5}$	0,97	1,79

Tabela 5: Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán (Equação 3) para os compostos **1** e **2**.

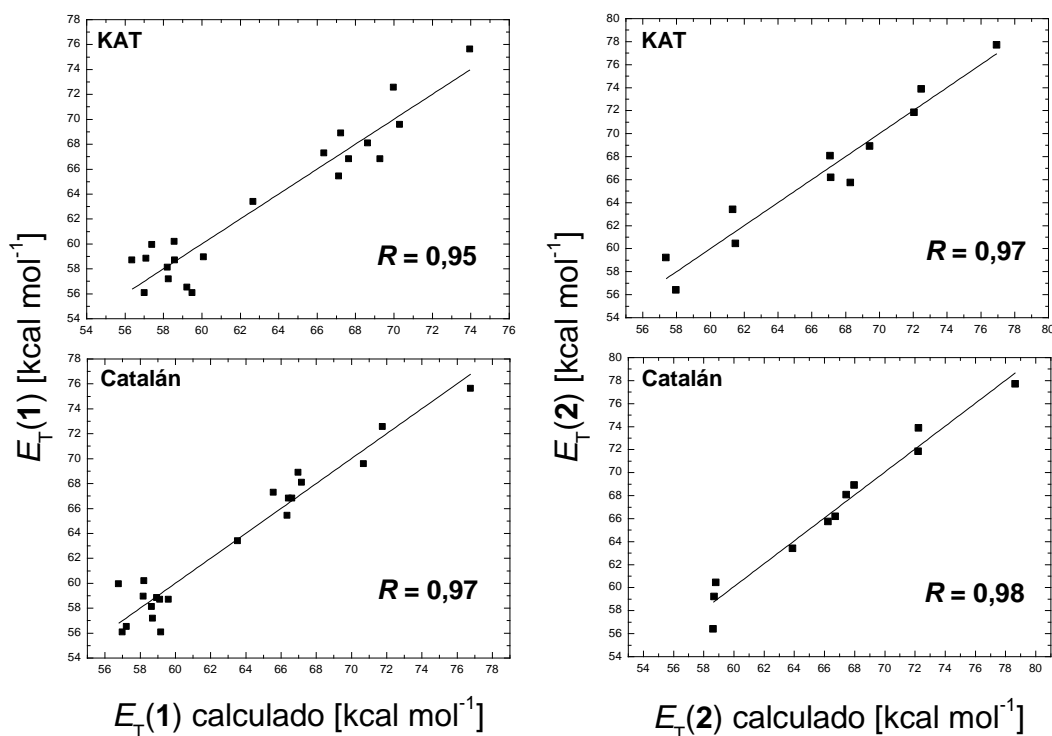
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	R	S.D.
1	61,6	19,63	4,39	-1,52	-6,30	21	$<1,2 \times 10^{-9}$	0,97	1,59
2	64,7	20,74	4,15	0,90	-13,17	11	$<1,3 \times 10^{-4}$	0,98	1,51

A partir dos valores de correlação linear e de desvio padrão pode-se verificar melhores resultados para a equação de Catalán do que para a equação de KAT. Observa-se que dentre os parâmetros obtidos o de maior valor em ambas as estratégias é a acidez, sugerindo assim que este seja o de maior influência.

A Figura 14 mostra a correlação entre as energias de transição obtidas experimentalmente e as energias de transição calculadas usando as estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán. Nas figuras comparando os valores de correlação linear novamente pode-se observar melhores resultados para a equação

multiparamétrica de Catalán, revelando assim valores de E_T obtidos experimentalmente bastante próximos aos que se esperaria teoricamente.

Figura 14: Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos **1** e **2**, considerando-se as estratégias de Catalán e KAT.



Para obter a confirmação do parâmetro mais influente na solvatação dos compostos, recalcularam-se os dados por meio da equação multiparamétrica de Catalán (Equação 2), com a exclusão de cada um dos parâmetros. Na Tabela 6 os resultados são apresentados. Ao excluir vários parâmetros da Equação 3 verifica-se que os valores das correlações lineares caem ou permanecem constantes, mas nada comparado ao parâmetro de acidez, pois para essa situação foi obtido o menor valor de correlação linear e o maior valor de desvio padrão. Isso indica a importância da contribuição do mesmo para o solvatocromismo apresentado pelos corantes. Pode-se assim afirmar que o parâmetro de acidez, relacionado à capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio, é o mais importante para a solvatação dos corantes. Esse resultado é bastante razoável pois os corantes apresentam um grupo fenolato, que pode atuar como um grupo aceitador de ligações de hidrogênio na presença de

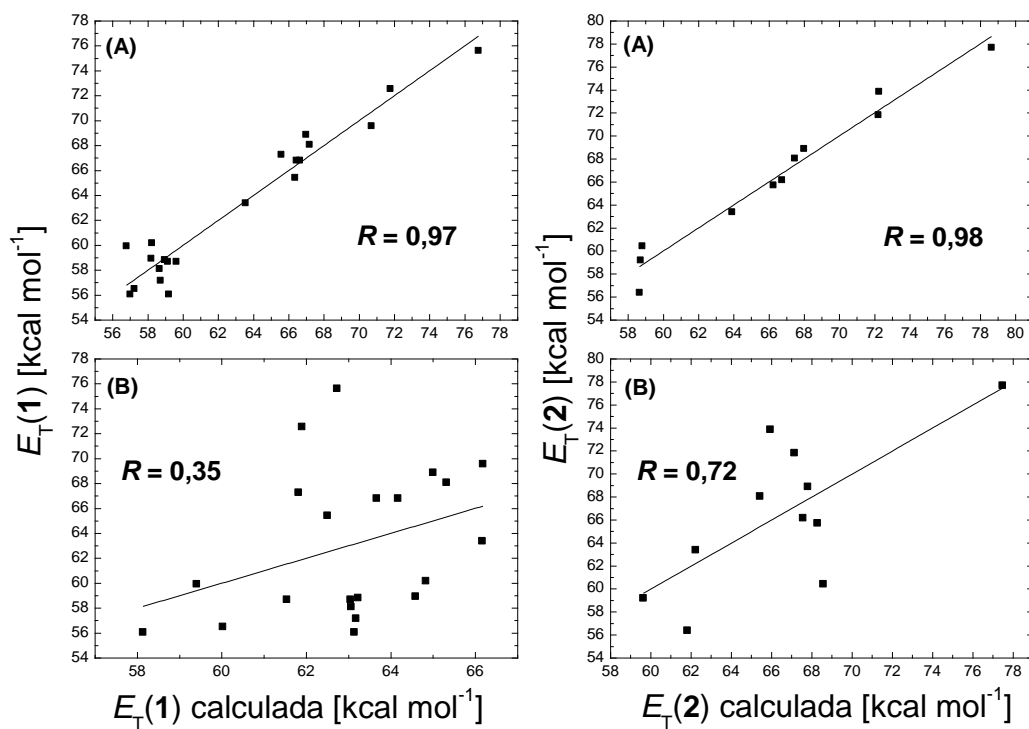
solventes doadores de ligações de hidrogênio. Os dados obtidos encontram-se em conformidade com aqueles obtidos para o CR, considerando-se que para este composto também foi verificado que o parâmetro de acidez é o que mais contribui para o seu solvatocromismo (Machado *et al.*, 2014).

Tabela 6. Influência de cada parâmetro sobre o valor da correlação linear na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos **1** e **2**.

Corante	$E_T(\text{cor})_0$	a	b	c	d	N	F	R	S.D.
1	61,6	19,63	4,39	-1,52	-6,30	21	$<1,2 \times 10^{-9}$	0,97	1,59
	74,1	-	4,12	5,75	-25,30	21	$<4,9 \times 10^{-1}$	0,35	5,96
	67,9	19,58	-	-3,55	-9,58	21	$<7,0 \times 10^{-9}$	0,95	1,97
	60,9	19,39	4,74	-	-7,13	21	$<1,5 \times 10^{-10}$	0,96	1,57
	57,3	19,93	4,65	-1,91	-	21	$<2,0 \times 10^{-9}$	0,96	1,60
2	64,7	20,74	4,15	0,90	-13,37	11	$<1,3 \times 10^{-4}$	0,98	1,51
	115,3	-	-26,70	-32,05	-7,33	11	$<1,3 \times 10^{-1}$	0,72	5,33
	70,6	19,20	-	-4,31	-10,98	11	$<2,2 \times 10^{-5}$	0,98	1,49
	65,5	20,59	3,65	-	-12,80	11	$<1,4 \times 10^{-5}$	0,98	1,40
	61,8	20,47	1,83	-4,84	-	11	$<4,9 \times 10^{-5}$	0,97	1,67

A Figura 15 tem o intuito de demonstrar o que acontece ao ignorar o parâmetro de acidez no gráfico da correlação entre os valores de E_T mensurados e calculados utilizando a equação de Catalán para os compostos **1** e **2**. Com a comparação das correlações lineares pode-se confirmar a acidez como parâmetro de maior influência.

Figura 15. Relação entre os valores de E_T mensurados e calculados para os compostos **1** e **2** considerando a estratégia de Catalán (Equação 2) usando: **(A)** todos os parâmetros e **(B)** sem o parâmetro SA.



6. CONCLUSÕES

Os piridínio-*N*-fenolatos estudados neste trabalho foram sintetizados em três etapas e caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Os compostos apresentaram solvatocromismo em solventes puros e portanto podem ser aplicados como sondas para análise de propriedades físico-químicas do meio. Eles não apresentam autoagregação nas faixas de concentração trabalhadas. O solvatocromismo dos compostos em princípio é negativo, similar ao verificado para o **CR**. No entanto, serão necessários estudos mais aprofundados para se estudar melhor a questão pois os dados obtidos não descartam a possibilidade de se ter reversão no solvatocromismo dos compostos em solventes de polaridade baixa.

A aplicação de estratégias multiparamétricas mostraram que a equação de Catalán é mais aplicável aos compostos estudados, em decorrência dos valores de correlação linear mais elevados. A acidez foi o parâmetro do solvente que mais influência na solvatação dos compostos, o que pode ser justificado pela presença de sítios básicos na molécula, os quais interagem com o solvente através de ligações de hidrogênio.

Pretende-se em uma próxima etapa buscar compreender o solvatocromismo dos compostos por meio de cálculos teóricos e de simulações, aproveitando-se a estrutura bastante simples dos compostos em comparação com a estrutura molecular do **CR**. Ao mesmo tempo pretende-se investigar os compostos em outros solventes a fim de se possível ampliar a escala de solventes. Os compostos apresentados apresentam ainda um potencial bastante interessante para o estudo de misturas binárias de solventes e de termossolvatocromismo, com o objetivo de se estabelecer comparações com estudos similares que já foram feitos usando o **CR** como sonda.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSCH, Elisabeth et al. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. 2. Effect of temperature on the ET(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures. **Journal Of Physical Organic Chemistry**, [s.l.], v. 9, n. 6, p.403-410, jun. 1996.

BUCKINGHAM, A. D.; FOWLER, P. W.; HUTSON, Jeremy M.. Theoretical studies of van der Waals molecules and intermolecular forces. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p.963-988, set. 1988.

Buckingham, Amyand David, Ernst Lippert, and S. Bratos, eds. **Organic liquids: structure, dynamics, and chemical properties**. John Wiley & Sons, 1978.

BUNCEL, Erwin; RAJAGOPAL, Srinivasan. Solvatochromism and solvent polarity scales. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 23, n. 7, p.226-231, jul. 1990.

BRUICE, P. Y. **Organic Chemistry 7th Edition**. Prentice Hall, 2013.

CATALÁN, Javier. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 113, n. 17, p.5951-5960, 30 abr. 2009.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. G. **Organic chemistry**. Oxford; New York: Oxford University Press, 2012.

DIMROTH, Karl et al. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. **Justus Liebigs Ann. Chem.**, [s.l.], v. 661, n. 1, p.1-37, 18 fev. 1963.

EL SEOUD, Omar A. Solvation simplified. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2187-2192, 2010.

GLOGAUER, Arnaldo. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ufpr, Curitiba, 2004.

GONZÁLEZ, Danilo; NEILANDS, Ojars; REZENDE, Marcos Caroli. The solvatochromic behaviour of 2- and 4-pyridiniophenoxides. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, [s.l.], n. 4, p.713-718, 1999.

GRIFFITHS, John. Funktionelle Farbstoffe. Ein neuer Trend in der Farbstoffchemie. **Chem. Unserer Zeit**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.21-31, fev. 1993.

JAYABHARATHI, J. et al. Multiple Linear Regression Solvatochromic Analysis of Donar-Acceptor Imidazole Derivatives. **J Fluoresc**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.95-102, jan. 2015.

KAMLET, Mortimer J. et al. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 48, n. 17, p.2877-2887, ago. 1983.

LAN, Y. et al. To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 44, n. 17, p.6035-6058, 2015.

MACHADO, Clodoaldo; NASCIMENTO, Maria de Graça; REZENDE, Marcos Caroli. Solvato- and halo-chromic behaviour of some 4-[(N-methylpyridiniumyl)methylideneamino]phenolate dyes. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, [s.l.], n. 12, p.2539-2544, 1994.

MACHADO, Vanderlei G.; STOCK, Rafaela I.; REICHARDT, Christian. Pyridinium N - Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 114, n. 20, p.10429-10475, 22 out. 2014.

MACHADO, V. G.; MACHADO, C. NASCIMENTO. M. da G.; REZENDE, MC Compostos halocrômicos e cromoionóforos. **Quim. Nova**, v. 19, p. 523-528, 1996.

MARCUS, Yizhak. **The properties of solvents**. Chichester: Wiley, 1998.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 409-416, 1993.

NANDI, Leandro G. et al. Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene) imino] phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the

Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures. **The Journal of organic chemistry**, v. 77, n. 23, p. 10668-10679, 2012.

MARTINS, Clarissa T. et al. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes—What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annelation?. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 7, p. 1165-1180, 2008.

PANIGRAHI, Mallika et al. Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 757-762, 2007.

REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. VCH, 1988.

REICHARDT, Christian. Pyridinium N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. **Pure and applied chemistry**, v. 76, n. 10, p. 1903-1919, 2004.

REICHARDT, Christian. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Green Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 339-351, 2005.

REICHARDT, Ch. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. **Chemical Society Reviews**, v. 21, n. 3, p. 147-153, 1992.

REICHARDT, Christian. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

REZENDE, Marcos Caroli et al. Change of mechanism with a change of substituents for a Zincke reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 19, p. 3097-3099, 2014.

REZENDE, Marcos Caroli; DOMÍNGUEZ, Moisés. Towards a unified view of the solvatochromism of phenolate betaine dyes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 156-170, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Spectrophotometric identification of organic compounds. **Wiley, New York**, 1991.

STOCK, Rafaela Iora. **Síntese de (E)-4-(estiril) fenóis nitro-substituídos e aplicações como sondas na investigação da polaridade de solventes puros, de misturas binárias de solventes e da micropolaridade de ciclodextrinas.** 2014.

Tese (Doutorado) - Curso de Química, Ufsc, Florianópolis, 2014.

VALEUR, Bernard. Absorption of UV–Visible Light. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, p. 20-33, 2001.

VENTURINI, C. G. **Estudos do comportamento de corantes solvatocrômicos em soluções de ciclodextrinas.** 2005. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau–FURB, Blumenau, SC, 2005.